

UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1919-1920.

N° 10.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
L'ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE
SUR
L'HEXAMÉTHYLÈNE-TÉTRAMINE

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le mars 1920,

PAR

M. FRÉDÉRIC FERRAND.

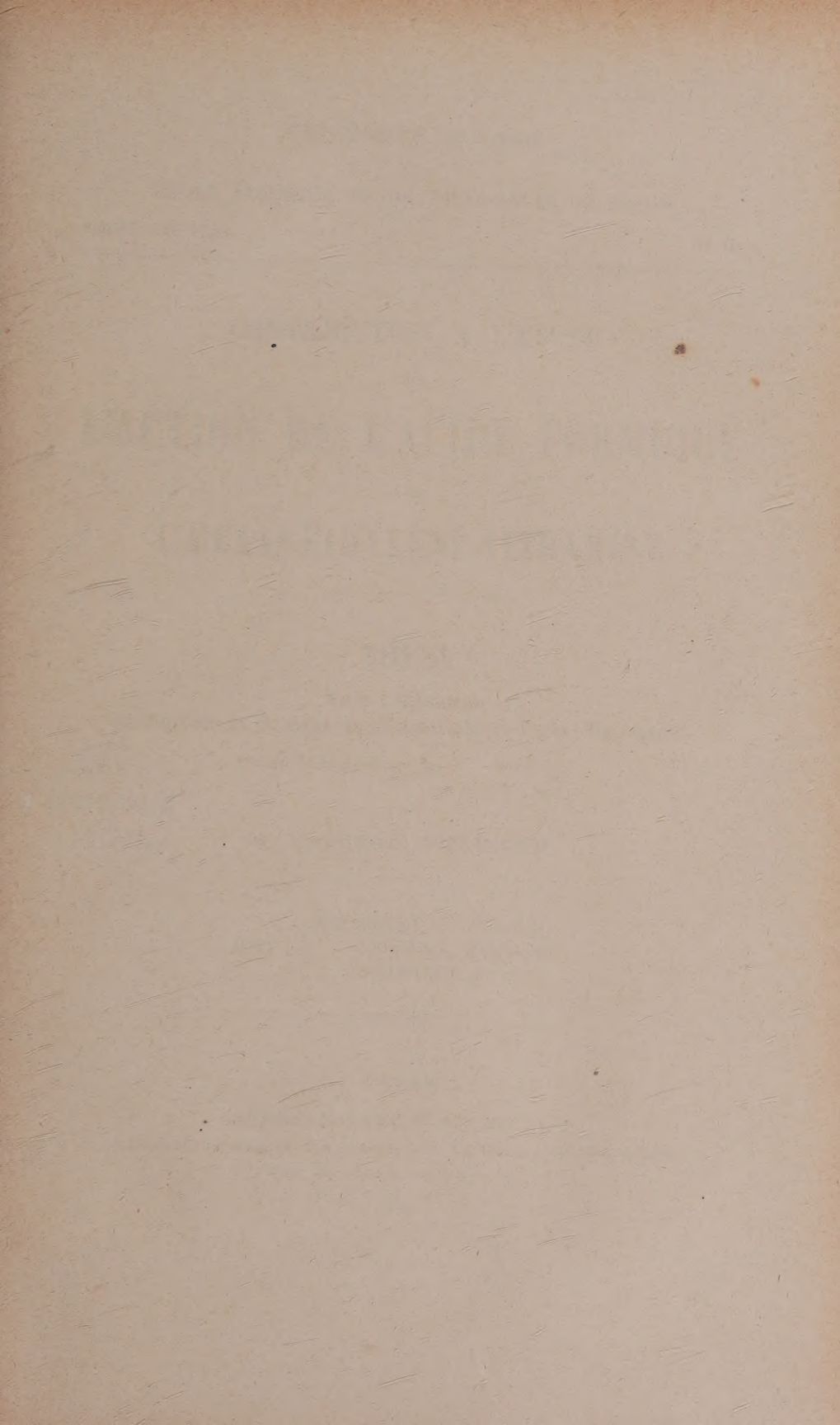
JURY : { MM. BÉHAL, *Président.*
 DELEPINE, *Professeur.*
 SOMMELET, *Agrégé.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1920



UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1919-1920.

N° 40

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
L'ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE
SUR
L'HEXAMÉTHYLÈNE-TÉTRAMINE

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le mars 1920,

PAR

M. FRÉDÉRIC FERRAND.

JURY : { MM. BÉHAL, *Président.*
 DELEPINE, *Professeur.*
 SOMMELET, *Agrégé.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1920



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATION.

MM. H. GAUTIER, Directeur, *, U I.
BOURQUELOT, Assesseur, *, U I.
G. DURSANT, Secrétaire, U I.

PROFESSEURS.

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, U I.	Botanique générale.
VILLIERS, *, U I.	Chimie analytique.
BOURQUELOT, *, U I.	Pharmacie galénique.
H. GAUTIER, *, U I.	Chimie minérale.
RADAIS, *, U I.	Cryptogamie.
BEHAL, C. *, U I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, U I.	Matière médicale.
COUTIÈRE, *, U I.	Zoologie.
BERTHELOT, U I.	Physique.
GRIMBERT, *, U I.	Chimie biologique.
LEBEAU, *, U I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, *, U I.	Hydrologie et Hygiène
GUERRET, U I.	Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. *, U I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. *, U I.

CHARGÉS DE COURS.

M. TASSILLY, *, U I. Minéralogie.
MARC HONNORAT, U I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. BOUGAULT, U I.	MM. TASSILLY, *, U I.	MM. GORIS, *, U I.
SOMMELET, U I.	GUERIN, U I.	LAUNOY.
DAMIENS.	LUTZ, U I.	HÉRISSEY, *, U I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. DEFACQZ, *, U I.	Chimie générale.
COUSIN, U I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, U A.	Micrographie.
MOURLOT, U I.	Physique.
DEVAL, U I.	Microbiologie.
JAVILLIER, *, U I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, *, U I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, U I.

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR BÉHAL

COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

Respectueux hommage.

A

MONSIEUR SOMMELET

AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Témoignage de profonde reconnaissance.

THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

L'ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE

SUR

L'HEXAMÉTHYLÈNE-TÉTRAMINE

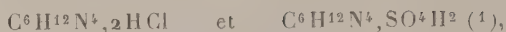
INTRODUCTION.

Les recherches dont l'ensemble constitue le présent travail ont eu pour point de départ l'étude des combinaisons possibles entre l'acide formique et l'hexaméthylène-tétramine $(\text{CH}_2)^6\text{N}^4$. Cette dernière est une base faible, inactive vis-à-vis de certains réactifs comme le tournesol et la phtaléine, mais se comportant vis-à-vis du méthylorange comme une base monoacide. Ce dernier caractère s'accorde avec le fait qu'elle s'unit, molécule à molécule, avec les acides monobasiques forts pour donner des sels relativement stables : Boutlerow ⁽¹⁾ a décrit le chlorhydrate $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$, HCl , et M. Delépine ⁽²⁾, le bromhydrate $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$, HBr . Ces sels doivent être considérés comme les sels normaux; en solution aqueuse, ils ont une réaction acide au tournesol qui indique une hydrolyse en rapport avec la faible basicité de la substance salifiée. Cependant, celle-ci est susceptible d'engendrer

⁽¹⁾ BOUTLEROW, *Lieb. Ann. d. chem.*, t. 115, p. 322.

⁽²⁾ DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XI, p. 551.

des sels suracides tels que



mais l'existence de ces sels ne modifie en rien le caractère essentiellement monoacide de l'hexaméthylène-tétramine qui ne peut, en effet, réagir, pour donner un sel d'ammonium quaternaire, sur plus d'une molécule d'un iodure alcoolique.

La faible basicité de l'hexaméthylène-tétramine permet de prévoir qu'elle ne donnera avec les acides organiques qui sont, en général, des acides faibles, que des sels aisément dissociables : on a décrit, entre autres, un tartrate cristallisé, un citrate et un oxalate obtenus seulement à l'état amorphe (²). Nous avons constaté que le formiate se dissocie rapidement, mais possède, de plus, une très grande instabilité vis-à-vis de la chaleur. Si, dans un tube à essai, on dissout de l'hexaméthylène-tétramine dans l'acide formique cristallisable en s'aidant d'une légère élévation de la température, on voit apparaître, dès avant l'ébullition, une effervescence très vive due à un dégagement d'anhydride carbonique. Si, quand cet effet se dissipe, on alcalinise fortement le produit obtenu, il se développe une odeur de méthylamines; celles-ci peuvent d'ailleurs être facilement mises en évidence, il suffit d'activer leur dégagement en chauffant le tube et de les enflammer à l'ouverture.

La conclusion la plus simple à tirer de cette observation préliminaire est la suivante : dans les conditions signalées, l'acide formique se décompose en anhydride carbonique qui se dégage et en hydrogène qui, s'additionnant à l'hexaméthylène-tétramine, la transforme en bases méthylées. Il semblait donc y avoir là un moyen d'hydrogéner la molécule de la base étudiée et, au cas où cette hydrogénation pourrait être poussée à fond, un moyen aussi, en caractérisant les produits obtenus, d'en tirer des renseignements nouveaux au sujet de la constitution de la base.

La question de l'hydrogénation de l'hexaméthylène-tétramine et de ses résultats a été l'objet de quelques controverses; elle a été

(¹) CAMBIER ET BROCHET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIII, 1895, p. 396. — DELÉPINE, *Ibid.*, p. 354.

(²) MOSCHATOS ET TOLLENS, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 272, p. 273.

étudiée d'abord par Trillat et Fayollat ⁽¹⁾, Delépine ⁽²⁾, Cambier et Brochet ⁽³⁾, puis par Grassi et Motta ⁽⁴⁾, Knudsen ⁽⁵⁾. On a employé soit des réducteurs acides, soit des réducteurs alcalins.

Trillat et Fayollat, Delépine, utilisaient le zinc en présence d'acide chlorhydrique, mais tandis que les premiers n'isolaient que de la méthylamine, le second ne pouvait mettre en évidence que l'ammoniaque et la triméthylamine.

En remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide acétique, Grassi et Motta obtinrent un résultat qui semblerait devoir concilier les conclusions des savants précédemment cités, car ils obtinrent à la fois de la monométhylamine et de la triméthylamine. Knudsen a fait une étude assez approfondie de l'hydrogénation de l'hexaméthylène-tétramine par voie électrolytique; en employant une cathode de plomb et en opérant en solution rendue acide par l'acide sulfurique, il a constaté la production des trois méthylamines en proportions variables avec les conditions de concentration d'acide et de densité de courant.

En ce qui concerne l'hydrogénation en milieu alcalin, il a été indiqué par Cambier et Brochet qu'on n'obtenait que de la triméthylamine et pas de monométhylamine si l'on recourait à l'emploi de l'amalgame de sodium, de l'alcool et du sodium, des poudres de zinc ou d'aluminium en présence de potasse. D'après Grassi, au contraire, la poudre de zinc et la potasse conduiraient, tout comme la poudre de zinc et l'acide acétique, à un mélange de monométhylamine et de triméthylamine.

Enfin, il faut signaler l'application faite par Grassi à l'hexaméthylène-tétramine de la méthode d'hydrogénation de Sabatier et Senderens, laquelle l'a conduit à reconnaître la formation de méthane, d'ammoniaque et de triméthylamine.

On voit, par cet exposé, combien les résultats obtenus par les divers savants sont dissemblables et, dans une certaine mesure,

(1) TRILLAT et FAYOLLAT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XI, 1894, p. 23.

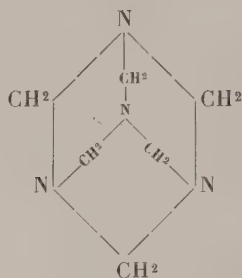
(2) DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIII, 1895, p. 135, 163.

(3) CAMBIER et BROCHET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIII, 1895, p. 211.

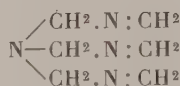
(4) GRASSI et MOTTA, *Gazz. chim. ital.*, t. XXIX (I), 1899, p. 33; t. XXXVI (II), 1906, p. 505.

(5) KNUDSEN, *D. ch. Ges.*, t. XLII, 1909, p. 3994.

contradictoires. Il ne saurait donc être question d'y voir une confirmation définitive de l'une ou de l'autre des formules de constitution proposées pour l'hexaméthylène-tétramine. De celles-ci, celles qui ont le plus de chances d'être exactes, sont celle de Duden et Scharff (I) et celle de Lœsekann (II) :



I.



II.

Le seul résultat d'hydrogénation dont on puisse faire état pour appuyer l'une d'elles est celui obtenu par Grassi et Motta dans l'emploi du zinc et de l'acide acétique, ou par Grassi en utilisant la poudre de zinc et la potasse; comme nous l'avons dit, il consiste dans la production simultanée de monométhylamine et de triméthylamine; la formation de ces deux bases s'explique assez facilement en admettant la formule de Lœsekann.

Il semble d'ailleurs, à première vue, que l'une des conditions essentielles de l'hydrogénation véritable de l'hexaméthylène-tétramine soit l'exclusion de toute trace d'eau. Lorsqu'on opère, en effet, comme le faisaient Trillat et Fayollat, Delépine, en milieu aqueux rendu acide par un acide minéral, il est très vraisemblable que l'on n'a plus à faire à de l'hexaméthylène-tétramine pure, mais à un mélange de cette base avec ses produits d'hydrolyse, c'est-à-dire l'aldéhyde formique et l'ammoniaque. Par suite, on ne peut pas prétendre que l'hydrogène se fixe ici uniquement sur la molécule restée intacte, sans donner aussi quelque amine méthylée provenant d'une réaction de réduction et de synthèse simultanées, s'effectuant aux dépens de l'aldéhyde et de l'ammoniaque.

On peut encore invoquer une autre cause de réaction parasite : Cambier et Brochet (1) en chauffant à 100°-120° l'hexaméthylène-

(1) CAMBIER et BROCHET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIII, p. 392.

tétramine, en vase clos, avec l'acide chlorhydrique ont obtenu de la méthylamine, de l'anhydride carbonique et du chlorhydrate d'ammoniaque. La réaction serait représentée par l'équation



Comme on le voit, cette transformation n'est possible qu'en présence de l'eau; il n'est d'ailleurs pas invraisemblable qu'elle se passe en partie aux dépens des produits d'hydrolyse de la base; on sait, en effet, que l'aldéhyde formique, réagissant à chaud sur le chlorure d'ammonium en solution aqueuse, effectue la méthylation de l'ammoniaque en donnant de la monométhylamine et même de la diméthylamine et de la triméthylamine ⁽¹⁾.

Toute hydrogénation en milieu acide et aqueux semble donc devoir être complexe, et ne pas permettre de déductions au point de vue de la constitution de l'hexaméthylène-tétramine; tout essai tenté dans ce dernier but devra être fait soit en milieu acide et anhydre (milieu d'acide organique), soit en milieu aqueux à réaction neutre ou faiblement alcaline, car la base étudiée présente une résistance assez grande à l'action des réactifs alcalins; il faudra, de plus, procéder à une séparation et à un dosage des différents produits résultant de la fixation de l'hydrogène.

C'est avec l'une des préoccupations que nous venons de signaler que nous essayâmes d'approfondir la réaction mentionnée plus haut, de l'acide formique sur l'hexaméthylène-tétramine. Puisqu'on pouvait employer de l'acide formique absolu et que la réaction semblait ne devoir consister essentiellement qu'en une décomposition de cet acide en hydrogène et anhydride carbonique, on devait, semble-t-il, se trouver dans la condition requise d'un milieu acide et anhydre.

Les premiers essais furent tentés; leur résultat fut que l'hexaméthylène-tétramine se transformait pour une portion assez forte en triméthylamine et pour une portion beaucoup moindre en monométhylamine. Ces faits ne s'accordaient, comme on le verra plus loin (Chap. II), avec aucune des prévisions théoriques possibles et mettaient en doute le bien-fondé de l'hypothèse d'où l'on était parti.

A la vérité, on peut expliquer facilement que, à la température de

⁽¹⁾ CAMBIER et BROCHET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIII, p. 534.

la réaction, le milieu ne reste plus anhydre, car aussitôt que se forme une petite quantité de base méthylée, celle-ci peut donner avec l'acide formique une amide formique substituée, en mettant de l'eau en liberté; on se trouve, dès lors, dans le cas de l'hydrogénation, non plus de la molécule intacte de l'hexaméthylène-tétramine, mais de ses débris.

Envisagée sous cet aspect, la réaction rappelle une réaction déjà ancienne décrite pour la première fois par Leuckart ⁽¹⁾ et dont l'étude a été plus récemment reprise par Wallach. Leuckart, en chauffant avec l'amide formique ou le formiate d'ammoniaque à sec, soit l'aldéhyde benzoïque, soit la benzophénone ou le camphre, avait constaté une réduction des restes aldéhydique ou cétonique. En partant de l'aldéhyde benzoïque, il a pu isoler une petite quantité de benzylamine à côté de son dérivé formylé, de la dibenzylamine accompagnée également de son dérivé formylé et enfin de la tribenzylamine en quantité prédominante. Il admettait que la réduction de l'aldéhyde benzoïque s'effectuait sous l'influence de l'oxyde de carbone naissant provenant de la décomposition de l'amide formique par la chaleur.

L'application de cette réaction fut étendue plus tard par Leuckart ⁽²⁾ lui-même à la désoxybenzoïne, puis par Wallach ⁽³⁾ à diverses cétones du groupe des terpènes. Ce dernier auteur ⁽⁴⁾ y revint plus tard et en tira un procédé régulier de transformation des aldéhydes et des cétones en amines.

Leuckart utilisait le formiate d'ammonium ou l'amide formique qu'il faisait réagir à sec et à température relativement élevée; Wallach utilisa une simple dissolution de formiate d'ammonium dans l'acide formique et opéra à la température d'ébullition du mélange sous la pression ordinaire; dans ces conditions, la température de réaction est abaissée, ce qui diminue, dans une certaine mesure, la tendance à la production de dérivés formylés.

⁽¹⁾ R. LEUCKART et E. BACH, *D. ch. Ges.*, t. XVIII, 1885, p. 234t; t. XIX, 1886, p. 2128; *J. pr. Ch.*, 2^e série, t. XLI, 1890, p. 330.

⁽²⁾ R. LEUCKART et H. JANSSEN, *D. ch. Ges.*, t. XXII, 1889, p. 1409.

⁽³⁾ O. WALLACH, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 272, 1892, p. 100; t. 276, 1893, p. 296; t. 289, 1895, p. 338; t. 300, 1898, p. 283.

⁽⁴⁾ O. WALLACH, K. HÜTTNER et J. ALTENBURG, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 343, 1905, p. 55.

Si maintenant, connaissant ces faits, nous nous reportons à la réaction de l'acide formique sur l'hexaméthylène-tétramine et à ce que nous en avons dit, on pourra l'envisager comme se passant de la façon suivante : en présence d'une quantité d'eau même très faible, il y aurait hydrolyse de la base avec mise en liberté d'aldéhyde formique et d'ammoniaque en faibles proportions; de leur union résulterait une combinaison $\text{CH}_2\text{OII} - \text{NH}^2$, réductible par l'acide formique en $\text{CH}^3 - \text{NH}^2$. Lorsque ce temps est atteint, la petite quantité d'eau qui a servi à la première hydrolyse se trouve régénérée; elle peut donc intervenir à nouveau comme elle l'a déjà fait, en sorte que l'on peut expliquer d'une façon très satisfaisante les effets constatés sans que s'impose la nécessité du maintien pendant la réaction de l'intégrité de la molécule de l'hexaméthylène-tétramine. La réaction étudiée est donc une réaction de méthylation progressive de l'ammoniaque. Son étude a conduit à un procédé simple et avantageux pour la préparation de la triméthylamine.

Je ne veux pas aborder l'exposé de ce travail, sans exprimer tout d'abord à M. le Professeur Béhal mes sentiments de reconnaissance et mes sincères remerciements pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider cette thèse.

M. le Professeur agrégé Sommelet, après avoir été pour moi, pendant plusieurs années, un pharmacien-chef d'une cordialité infinie, m'accueillit dans son laboratoire avec une amabilité exquise. Il m'a indiqué non seulement le sujet de ce travail, mais encore m'a guidé de ses conseils avec une bienveillance et une patience inlassables. Il fut pour moi un maître et un ami dont je conserve une impression extrêmement profonde. Je lui exprime ma vive gratitude et toute ma sympathie.

Je prie M. le Professeur Delépine de croire à ma reconnaissance pour avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Je me fais un plaisir d'adresser mes sentiments de gratitude aux camarades de laboratoire qui m'ont facilité l'accomplissement de ce travail et tout particulièrement à mon ami Jean Guioth.

L'exposé de nos recherches sera présenté suivant l'ordre même d'après lequel elles ont été effectuées :

Chapitre I : Essai de préparation d'une combinaison définie de l'hexaméthylène-tétramine et de l'acide formique.

Chapitre II : Étude préliminaire de l'action exercée à chaud par l'acide formique sur l'hexaméthylène-tétramine. Formation de triméthylamine.

Chapitre III : Étude d'un procédé de purification de la triméthylamine.

Chapitre IV : Recherches en vue d'un procédé de préparation de la triméthylamine.

Conclusions.



CHAPITRE PREMIER.

ESSAI DE PRÉPARATION D'UNE COMBINAISON DÉFINIE
DE L'HEXAMÉTHYLÈNE-TÉTRAMINE ET DE L'ACIDE FORMIQUE.

La dissolution de l'hexaméthylène-tétramine dans l'acide formique cristallisable s'effectue avec un dégagement de chaleur notable. Par refroidissement, ou par repos prolongé, aucune combinaison ne se sépare; on n'arrive à un résultat qu'en évaporant l'excès d'acide dans le vide sec en présence de potasse. On obtient ainsi, lorsque toute odeur d'acide formique libre a disparu, un produit cristallisé en longues aiguilles très déliquescentes, qui s'altère au contact de l'air avec production de l'odeur de l'acide formique.

Pour déterminer dans quelles proportions s'unissent la base et l'acide, deux essais ont été tentés : on dissolvait un poids connu d'hexaméthylène-tétramine dans un poids également connu d'acide formique en évitant toute élévation de température, puis, chacun des deux mélanges était soumis à l'action du vide dans les conditions indiquées plus haut. Quand le liquide avait fait place à un mélange solide, on commençait à déterminer journellement la perte de poids subie, dans l'espoir qu'au moment où l'on serait arrivé à la combinaison définie, la diminution de poids se produirait, avec une vitesse à peu près constante. Cet espoir ne s'est pas réalisé. On constatait bien, au moment où l'augmentation de poids de l'hexaméthylène-tétramine correspondait à la fixation d'une molécule d'acide formique, la formation d'un produit ayant un aspect cristallin différent de celui de la base, dépourvu de l'odeur de l'acide formique, mais ce produit continuait, par la suite, à se dissocier comme auparavant, non seulement dans le vide, mais même simplement en atmosphère sèche.

Il suivait de là que, s'il y avait combinaison entre les deux corps envisagés, celle-ci, suivant toute apparence, devait se faire molécule à

molécule; mais le produit qui en résultait est très facilement dissociable; cette dissociation peut d'ailleurs devenir complète.

En effet, si l'on abandonne pendant très longtemps dans le vide sec en présence de potasse une dissolution de 2^g d'hexaméthylène-tétramine, dans 4^{cm³} à 5^{cm³} d'acide formique, on obtient finalement un produit du poids de 2^g,02; ce produit dégage bien une très faible odeur d'amine, mais il est formé d'hexaméthylène-tétramine à peine altérée; il se dissout, en effet, sauf un très léger résidu visqueux, dans 30^{cm³} de chloroforme, et deux fractions de la dissolution obtenue traitées, l'une par l'iodure d'éthyle, l'autre par le chlorure de benzyle en excès, ont fourni l'iodéthylate et le chlorobenzylate d'hexaméthylène-tétramine.

Analyse de l'iodéthylate.

I pour 100.

0 ^g ,1445 exigent 4 ^{cm³} ,85 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	42,62
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , C ² H ⁵ I.....	42,90

Analyse du chlorobenzylate.

Cl pour 100.

0 ^g ,2999 de substance exigent 11 ^{cm³} ,22 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit... ..	13,28
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , C ⁶ H ⁵ — CH ² Cl.....	13,32

CHAPITRE II.

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE L'ACTION EXERCÉE A CHAUD
PAR L'ACIDE FORMIQUE SUR L'HEXAMÉTHYLÈNE-TÉTRAMINE.

Nous avons mentionné au précédent Chapitre que l'acide formique contractait, à froid, combinaison avec l'hexaméthylène-tétramine; cette combinaison n'est pas stable à chaud. Si l'on chauffe, en effet, le mélange des deux corps, on observe un dégagement d'anhydride carbonique. Celui-ci provient de la décomposition de l'acide formique exprimé par l'équation



l'hydrogène n'apparaît pas à l'état de liberté, car il est immédiatement fixé par l'hexaméthylène-tétramine.

Comme le gaz carbonique se dégage en quantité équivalente à l'hydrogène utilisé, son dosage devait fournir des renseignements sur l'intensité de la réaction hydrogénante. En déterminant la quantité de ce gaz, produite aux diverses périodes de la réaction, on devait pouvoir déterminer l'allure de cette dernière et, en mesurant la quantité totale dégagée, évaluer son rendement. C'est avec le souci de satisfaire à cette double préoccupation que furent tentés les premiers essais.

Voici une expérience qui donne une indication sur la vitesse de dégagement du gaz carbonique; elle n'a pas été effectuée dans les conditions rigoureuses qui sont requises pour des mesures très exactes, mais les résultats quantitatifs qu'elle a fourni semblaient suffisants pour le but poursuivi. Les gaz dégagés étaient, en effet, recueillis sur l'huile de vaseline et, celle-ci, à la longue, absorbe un volume notable d'anhydride carbonique; l'erreur, provenant de ce fait, semble cependant légère quand on opère assez rapidement. L'appareil utilisé comprenait un petit ballon de 60^{cm}³ sur le col duquel était rodé le tube intérieur d'un réfrigérant long de 40^{cm}. Ce tube était en relation, par un tube deux fois recourbé à angle droit, avec un système de deux robinets disposés sur les deux bran-

ches d'un tube en Y renversé permettant de recueillir les gaz formés, alternativement, sous deux petites cloches graduées reposant sur l'huile de vaseline. On pouvait ainsi, pendant que l'on recueillait le gaz sous l'une des deux cloches, mesurer et examiner celui que l'on avait recueilli auparavant dans l'autre. De cette manière, l'opération ne risquait pas d'être interrompue.

On introduisit dans le ballon 0^g,9724 d'hexaméthylène-tétramine et 6^g,05 d'acide formique. L'appareil était ensuite monté, puis on chauffait à feu nu sur une petite flamme, de façon à maintenir une douce ébullition. Le gaz était recueilli à des intervalles déterminés; on en mesurait le volume, puis on en faisait passer une partie sur le mercure et l'on déterminait la proportion de gaz carbonique d'après l'absorption observée après traitement par une lessive concentrée de potasse. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant :

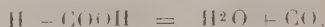
Temps. h m	Volume gazeux dégagé. cm ³	Volume du gaz absorbé par KOH. cm ³
0.15.....	203	14,1
0.28.....	180	152
0.44.....	210	204
1.20.....	163	157
3.30.....	200	119
4.30.....	114	35
5.30.....	108	19
	1178	700,1

Le dégagement total est de 1178^{cm³} (1135^{cm³},4 à T = 0° et H = 76^{cm}) et le volume total de CO² est de 700^{cm³},7 (674^{cm³},7 à T = 0° et H = 76^{cm}).

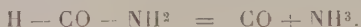
On remarque immédiatement que le dégagement de CO² est très vif au début, puis, qu'il s'atténue pour devenir très faible vers la sixième heure. Par contre, le dégagement gazeux total diminue beaucoup moins vite d'intensité; cela résulte du fait qu'à mesure que la réaction progresse, il se dégage, à côté de l'anhydride carbonique, un autre gaz, l'oxyde de carbone, dont la quantité va en augmentant pendant que celle du premier va en diminuant. Ce gaz est facile à caractériser : il est absorbable par la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux; il brûle avec une flamme bleue, en produisant un gaz qui trouble l'eau de chaux.

L'oxyde de carbone, dont on constate ici l'existence, reconnaît deux

origines possibles : ou bien il s'agit d'une simple décomposition de l'acide formique s'effectuant conformément à l'équation connue



cette décomposition pouvant se trouver catalysée par les amines méthylées résultant de la transformation de l'hexaméthylène-tétramine, comme l'a constaté M. Béhal ⁽¹⁾ pour l'anhydride mixte formique-acétique que les amines tertiaires décomposent avec départ d'oxyde de carbone; ou bien il existe, parmi les produits de la réaction, des amides formiques que la chaleur décompose en amine et oxyde de carbone, suivant une transformation analogue à celle que subit l'amide formique elle-même dont la distillation, à la pression ordinaire, entraîne la dissociation partielle en oxyde de carbone et ammoniacque :



Cette formation d'oxyde de carbone devient, d'ailleurs, très abondante quand on prolonge la chauffe pendant un temps suffisant, ou quand on la pousse activement. En partant de 2^g d'hexaméthylène-tétramine, on a pu obtenir un volume gazeux total de 2475^{cm}³ après 8 heures de chauffe et un volume de 3200^{cm}³ après 27 heures. Dans ce dernier cas, le gaz dégagé vers la fin de l'opération s'enflammait au contact d'une allumette en combustion.

Il résultait donc de l'expérience relatée plus haut avec détail que la réaction pouvait être considérée comme terminée après une chauffe de 6 heures. C'est la durée qui fut maintenue au cours des différents essais que nous allons relater maintenant. Ceux-ci avaient pour but de mesurer le volume total du gaz dégagé et de comparer ce volume au volume théorique correspondant à la quantité d'acide formique disparue au cours de la réaction. Cette quantité est facile à évaluer. Une pesée permet de déterminer le poids d'acide mis en œuvre; un titrage, effectué à la fin, indique le poids d'acide resté libre; d'autre part, en admettant que l'hexaméthylène-tétramine se soit transformée de manière telle qu'à chacun de ses atomes d'azote corresponde finalement une basicité susceptible d'immobiliser une molécule d'acide formique à l'état de formiate ou d'amide formique,

(¹) A. BÉHAL, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIII, 1900, p. 751.

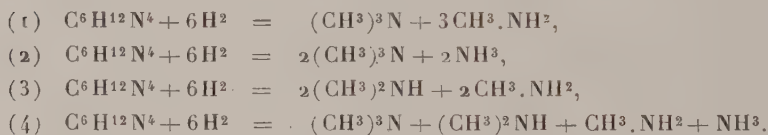
le poids d'hexaméthylène-tétramine étant connu, on connaît par là même le poids d'acide formique qu'elle utilise. De sorte qu'en faisant la différence entre le poids de l'acide formique initial et la somme des poids de l'acide formique resté libre et de l'acide salifié ou amidifié, on obtient une valeur qui représente la quantité d'acide disparu au cours de la réaction, du fait de sa transformation en anhydride carbonique ou en oxyde de carbone. Les volumes produits de ces deux gaz sont d'ailleurs égaux et représentent deux volumes par molécule d'acide formique détruit.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus dans huit essais différents : dans les cinq premiers, les gaz ont été recueillis et mesurés sur le mercure et, dans les trois derniers, sur l'huile de vaseline.

	Numéros des expériences.							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Poids de l'hexaméthylène-tétramine.....	0,2007	0,2014	0,2031	0,1968	0,2028	1,7933	1,9585	1,9550
Poids de l'acide formique réel employé.....	1,1528	1,2033	1,1970	1,1888	1,1851	11,7788	11,9646	12,1940
Acide formique resté libre après la réaction.....	0,4643	0,5355	0,3496	0,6118	0,5193	6,0745	5,8880	5,5660
Acide formique neutralisé par les bases formées dans la réaction.....	0,2637	0,2646	0,2669	0,2586	0,2665	2,3567	2,5738	2,5692
Acide formique ayant disparu au cours de la réaction.....	0,4248	0,4032	0,5805	0,3184	0,3993	3,3476	3,5028	3,8649
Volume gazeux recueilli à T = 0° et H = 76 ^{cm} (en cm ³).....	205	201,4	265,7	161,3	195	1592	1702	1862
Volume gazeux théorique à T = 0° et H = 76 ^{cm} (en cm ³).....	205,2	194,7	280,3	153,8	193	1617	1692	1866
Volume de CO ² à T = 0° et H = 76 ^{cm} (en cm ³)..	"	162	181	146	169,4	"	"	"
Rendement en gaz par rapport au rendement théorique, calculé d'après l'acide formique disparu (pour 100)....	99,9	103,4	94,6	105,2	101	93,2	100,6	99,7
Rendement en CO ² par rapport au rendement théorique (pour 100)...	"	84,59	93,78	78	87,8	"	"	"

Comme on le voit, les rendements obtenus en gaz totaux par rapport aux quantités calculées d'après l'acide formique utilisé sont satisfaisants, ce qui indique de façon certaine l'origine de ces gaz. Quant au volume d'anhydride carbonique dégagé, pour le rapporter à la théorie, il faut envisager les possibilités que celle-ci nous offre. Or, il est facile de calculer le nombre d'atomes d'hydrogène nécessaires pour saturer la molécule d'hexaméthylène-tétramine; si l'on exclut, en effet, la possibilité de formation de méthane qui résulterait d'une hydrogénation profonde, on peut prévoir que les six groupements CH_2 , prenant chacun 1^{at} d'hydrogène pour se transformer en groupements CH_3 , exigeront 3H_2 . Les quatre atomes d'azote, pourvus de douze affinités, en satureront six par les six groupements méthyle; quant aux six qui restent disponibles, elles seront saturées par de l'hydrogène.

Par conséquent, la quantité d'hydrogène indispensable pour atteindre le but visé est de 6H_2 . En tenant compte de cette quantité, on peut écrire les équations suivantes qui résument les prévisions possibles concernant la nature et la proportion des produits éventuels :



Étant donnée la façon dont l'acide formique cède son hydrogène, ces équations indiquent qu'une molécule, soit 140^g d'hexaméthylène-tétramine doit consommer, pour son hydrogénation dans l'un des sens prévus, 6^{mol} d'acide formique et que cette consommation correspond à un dégagement de 6^{mol} d'anhydride carbonique, soit en volume mesuré à 0° et 76^{cm},

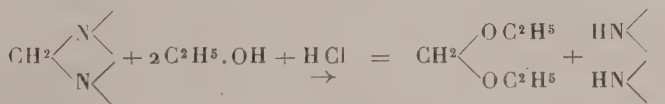
$$22^l, 22 \times 6 = 133^l, 32;$$

1^g d'hexaméthylène-tétramine, du fait de son hydrogénation complète, doit donc provoquer un dégagement de 0^l,9523 d'anhydride carbonique mesuré à 0° et 76^{cm}.

Or, pour les expériences 2, 3, 4 et 5 relatives au Tableau de la page 15 on a déterminé le volume d'anhydride carbonique formé; en tenant compte du volume indiqué comme correspondant à 1^g d'hexamé-

thylène-tétramine, on peut calculer que les rendements de ces opérations, en gaz carbonique, représentent respectivement 84,5, 93,7, 78 et 87,8 pour 100 des quantités théoriquement prévues. Ces nombres donnent la mesure de la proportion dans laquelle s'est effectuée l'hydrogénation; ils permettent aussi de prévoir de façon approchée quelle sera la quantité totale d'amines formées suivant l'une ou l'autre des équations (1), (2), (3), (4), et, dès lors, le dosage séparé de ces amines devait conduire, après détermination de leur proportion relative, à conclure en faveur de l'une ou l'autre des transformations signalées. Au cas où l'on ne trouverait aucun accord entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques, il faudrait envisager une autre possibilité pour le mécanisme de la réaction d'hydrogénation étudiée.

C'est dans le but de résoudre ce problème qu'une expérience a été effectuée, où l'on s'est préoccupé avant tout de déterminer la nature et la proportion des amines formées. L'étude a été faite de la manière suivante : après réaction de l'acide formique sur l'hexaméthylène-tétramine, on ajoutait au produit obtenu un excès d'acide chlorhydrique et l'on évaporait à sec au bain-marie dans le vide. On obtenait ainsi un résidu formé d'un mélange de chlorhydrates d'amines; celui-ci pouvant encore contenir de l'hexaméthylène-tétramine non transformée ou des bases méthyléniques résultant d'une hydrogénation incomplète, on a cherché à le débarrasser de ces substances en le chauffant avec une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool; Delépine ⁽¹⁾ a montré que ce réactif entraîne, pour les groupements CH² en liaison avec l'azote, leur séparation de l'azote avec production de formal diéthylique :



On obtenait alors, après une dernière évaporation à sec, un mélange de chlorhydrates ne contenant plus que de petites quantités de bases méthyléniques.

C'est sur ce mélange que l'on a procédé à la séparation et à la carac-

(1) M. DELÉPINE, *Thèse Faculté des Sciences de Paris*, 1898, p. 43.

térisation des amines engendrées. On pouvait s'attendre à y rencontrer l'ammoniaque et les trois méthylamines; on a suivi, pour leur isolement, la méthode élaborée par J. Bertheaume ⁽¹⁾.

Cette méthode recourt à l'emploi du procédé de Bressler qui, en traitant par le chloroforme l'ensemble formé par les chlorhydrates d'ammoniaque et des trois amines, le sépare en deux groupes : d'une part, les chlorhydrates insolubles d'ammoniaque et de monométhylamine; d'autre part, les chlorhydrates solubles de diméthylamine et de triméthylamine. Pour la séparation de l'ammoniaque et de la monométhylamine, on utilise la propriété, reconnue par M. François ⁽²⁾, que possède l'oxyde jaune de mercure, en milieu alcalin, de s'unir, quand on le met en présence des deux bases, uniquement à l'ammoniaque.

Quant à la diméthylamine et à la triméthylamine, M. Bertheaume utilise, pour leur séparation, la différence de solubilité, dans l'eau, de leurs periodures, le periodure de triméthylamine étant, de beaucoup, le moins soluble. On a suivi, d'aussi près que possible, la technique indiquée par l'auteur.

Voici les détails de l'opération :

On chauffe pendant 6 heures à une douce ébullition un mélange de 1^g,9372 d'hexaméthylène-tétramine et de 12^g,1273 d'acide formique à 98,41 pour 100 d'acide réel. Le produit de réaction présente, finalement, l'aspect d'un liquide incolore et visqueux; il contient encore 4^g,416 d'acide formique libre évalué par titrage. On l'additionne de 20^{cm³} d'acide chlorhydrique concentré et on l'évapore à sec au bain-marie dans le vide; on termine sa dessiccation par séjour prolongé à l'étuve à 60°. On obtient alors un produit cristallin encore un peu humide; on l'introduit dans un tube en même temps qu'un mélange de 6^{cm³} d'acide chlorhydrique concentré et de 20^{cm³} d'alcool à 95°; on scelle le tube et on le chauffe pendant 4 heures à 100° environ. Après ouverture du tube, on évapore à sec son contenu dans le vide sulfurique. Le résidu obtenu pèse 4^g,06; on le redissout dans une petite quantité d'eau chlorhydrique, on répartit cette solution aussi uniformément que possible dans une petite quantité de sable fin que l'on dessèche ensuite complètement

(1) J. BERTHEAUME, *Thèse d'Université (Pharmacie)*, Paris, 1910, p. 67.

(2) M. FRANÇOIS, *C. R. Ac. Sc.*, t. 144, 1907, p. 567.

par séjour à l'étuve à 100°. On pulvérise la masse desséchée et on l'épuise au chloroforme chaud dans un appareil de Soxhlet.

Le chloroforme dissout 2g,506 de chlorhydrates de diméthylamine et de triméthylamine; après évaporation du chloroforme, on obtient un produit assez fortement coloré en brun, laissant insoluble, quand on le traite par l'eau, un faible résidu résineux. La solution aqueuse est amenée à un volume de 250^{cm³}; on en prélève 100^{cm³} que l'on amène au volume de 2 litres par addition d'eau distillée; on refroidit à 0°, on ajoute 600^{cm³} du réactif iodo-ioduré de Bertheaume également refroidi à 0°. On laisse en contact à cette température pendant 1 heure; les cristaux de periodure de triméthylamine se déposent; on les recueille en filtrant à la trompe sur un tampon de coton de verre, on laisse leur masse s'essorer, on la lave avec 40^{cm³} d'un mélange refroidi à 0° de 1 partie de réactif de Bertheaume pour 3 parties d'eau.

Quand le periodure est à peu près sec, on le dissout au moyen d'une solution de sulfite de soude à 10 pour 100, on recueille la solution dans le ballon d'un appareil d'Aubin pour la distillation de l'ammoniaque et, après avoir alcalinisé par la soude, on distille à la manière ordinaire la triméthylamine libérée en la recueillant dans 20^{cm³} d'acide chlorhydrique 1,1175 N. Après dilution convenable et titrage en retour par la soude $\frac{N}{10}$, on trouve que la triméthylamine neutralise une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à 7^{cm³},65 de solution normale. soit une quantité de triméthylamine égale à 0g,4513. Pour la prise d'essai prélevée, la quantité totale de triméthylamine doit donc être de

$$0g,4513 \times 2,5 = 1g,1282.$$

Ce poids de triméthylamine représente 56 pour 100 du poids de l'hexaméthylène-tétramine mise en œuvre.

Pour caractériser cette triméthylamine, on additionne de chlorure de platine la solution chlorhydrique de la base distillée; par concentration convenable, on obtient des cristaux bien formés de chloroplatinate; ils sont soumis à l'analyse.

Analyse.

	Pt pour 100.
0g,2246 de substance séchée à 100° ont donné 0g,0833 de platine, soit.....	37,08
Calculé pour [(CH ³) ³ N, HCl] ² PtCl ⁴	36,90

Pour le dosage de la diméthylamine, on s'adresse aux eaux mères isolées du periodure de triméthylamine; celles-ci sont décolorées par addition de sulfite de soude et, après alcalinisation par la soude, on distille la diméthylamine mise en liberté, à la manière déjà indiquée. La diméthylamine recueillie neutralise 1 cm^3 , 10 de solution acide normale, ce qui correspond pour la prise d'essai à un poids de base égal à $0\text{g},0495$ et pour la quantité totale de diméthylamine formée à

$$0\text{g},0495 \times 2,5 = 0\text{g},1237,$$

soit 6,2 pour 100 du poids de l'hexaméthylène-tétramine mise en réaction. Cependant, comme on le verra plus loin, la nature de cette base n'a pas pu être démontrée avec certitude.

Quant aux chlorhydrates insolubles dans le chloroforme, on les retrouve dans la masse de sable restée dans l'appareil de Soxhlet. On maintient cette dernière à l'étuve jusqu'à évaporation du chloroforme, puis on l'épuise à l'eau bouillante jusqu'à ce que les dernières eaux de lavage ne réagissent plus sur le réactif de Nessler. La solution obtenue est additionnée de 28 cm^3 d'une solution de soude à 30 pour 100 et de 40 cm^3 d'une solution de carbonate de soude à 20 pour 100 et l'on complète à 1 litre au moyen d'eau distillée. On ajoute 15 g d'oxyde jaune de mercure, on bouche avec soin, on enveloppe la fiole de papier noir et on l'agite sans interruption pendant 1 heure; on laisse alors déposer et l'on vérifie qu'une partie de la liqueur claire surnageant le dépôt ne donne plus la réaction de l'ammoniaque quand on la traite par le réactif de Nessler. On filtre, on lave le dépôt avec une liqueur contenant par litre 30 cm^3 de soude à 30 pour 100 et 40 de solution de carbonate de soude à 40 pour 100. Le filtrat final contient la monométhylamine que l'on extrait par distillation. La quantité de base recueillie correspond à 3 cm^3 , 6 d'acide normal, c'est-à-dire à un poids de $0\text{g},1115$ qui représente par conséquent 5,6 pour 100 du poids de l'hexaméthylène-tétramine primitive. Cette base, vu sa faible quantité, n'a pas pu être caractérisée ici, mais elle l'a été dans une opération qui sera relatée au Chapitre III.

En résumé, on a pu isoler :

Méthylamine...	5 à 6 (1)
(?) Diméthylamine...	6,2 (1)
Triméthylamine...	57 (1)

(1) Pour 100 du poids de l'hexaméthylène-tétramine mise en œuvre.

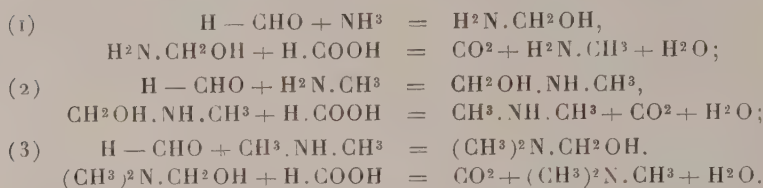
Il subsiste un doute sur la présence de la diméthylamine; comme on le verra au Chapitre III, des essais ultérieurs de caractérisation n'ont conduit à aucun résultat positif. La cause de l'erreur commise ici doit être due à l'existence, dans les chlorhydrates bruts, d'une certaine quantité du sel de la triméthylhexahydrotriazine; celui-ci, comme l'a observé M. François ⁽¹⁾, est soluble dans le chloroforme et donne facilement un periodure; ce dernier a pu rester en solution dans les eaux mères du periodure de triméthylamine.

Quoi qu'il en soit, en s'en tenant au rendement obtenu en triméthylamine et à la production de monométhylamine et, comparant ces résultats à ceux que permet de prévoir l'une des équations de la page 16, on peut, assez légitimement, conclure que l'hydrogénation ne s'effectue pas dans une seule direction, ou qu'il s'agit pour elle, ce qui est plus probable, d'un mécanisme différent. En effet, pour 100 parties d'hexaméthylène-tétramine mise en œuvre, l'équation (1) ne permet de prévoir que la formation de 42,14 parties de triméthylamine et de 66,4 parties de monométhylamine; l'équation (2) conduirait à 82,28 parties de triméthylamine à l'exclusion de la monométhylamine; l'équation (3) ne comporte pas de production de triméthylamine; quant à l'équation (4), elle indique la formation possible de 42,14 parties de triméthylamine et de 22,1 parties de monométhylamine. Il y a donc désaccord entre l'expérience et la théorie.

S'il ne s'agit pas d'une réaction d'hydrogénation vraie de l'hexaméthylène-tétramine, comment peut-on se représenter son mécanisme? Nous en avons déjà donné une idée dans le Chapitre de l'Introduction à ce travail. Il faut faire intervenir l'action de l'eau. Celle-ci était présente, bien qu'en très faible quantité dans les expériences décrites jusqu'ici, car l'acide formique utilisé ne renfermait que 98,41 pour 100 d'acide réel et elle a bien pu jouer son rôle dès le début de la réaction; il faut cependant noter qu'on n'a pas constaté de changement appréciable dans les résultats quand on a remplacé cet acide par de l'acide réel. Il y a, du fait de la réaction même, une source certaine pour la production de l'eau, c'est la formation d'amides formiques aux dépens des premiers produits de l'hydrogénation et de l'acide formique.

(1) M. FRANÇOIS, *Journ. de Ch. et de Ph.*, 6^e série, t. XXVIII, 1908, p. 342.

Une quantité d'eau, même faible, permet d'envisager l'hydrolyse d'une petite quantité d'hexaméthylène-tétramine en ammoniacque et aldéhyde formique. Ce seul fait expliquerait la genèse éventuelle des trois méthylamines :



L'eau ainsi constamment régénérée hydrolyserait chaque fois une quantité équivalente d'hexaméthylène-tétramine.

Cette manière de voir est appuyée par les résultats d'expériences qui seront rapportées au Chapitre IV et qui établissent que les rendements obtenus en triméthylamine sont sensiblement les mêmes quand on emploie l'acide formique réel ou le même acide additionné de son poids d'eau.

En faisant intervenir l'action de l'eau, on peut encore recourir à une autre explication de la formation des méthylamines; on peut admettre qu'elles résultent uniquement de l'entrée en jeu de l'aldéhyde formique suivant un processus analogue à celui de la formation de la méthylamine dans la réaction Cambier-Brochet. Dans cette hypothèse, une partie de l'anhydride carbonique, recueilli au cours de nos essais, reconnaîtrait cette origine; cette supposition doit être rejetée puisque, comme il a été indiqué page 15, la comparaison du volume des gaz ($\text{CO} + \text{CO}^2$) produits au poids d'acide formique détruit indique, de façon certaine, l'origine de ces gaz.

CHAPITRE III.

ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ DE PURIFICATION DE LA TRIMÉTHYLAMINE.

Comme nous l'avons indiqué au précédent Chapitre, le produit de la réaction exercée, à chaud, par l'acide formique sur l'hexaméthylène-tétramine est particulièrement riche en triméthylamine qu'accompagnent l'ammoniaque, la monométhylamine et, d'une façon moins certaine, la diméthylamine. Des essais qui seront relatés au Chapitre IV ayant montré que le rendement en triméthylamine pouvait être relevé jusqu'à un taux suffisamment intéressant pour qu'il y ait là une méthode de préparation de cette base, nous nous sommes préoccupés d'en rechercher une méthode de purification assez simple pour présenter une valeur pratique.

Quand on amène à l'état de chlorhydrates les bases mélangées, on peut bien, en recourant à la méthode de Bressler par épuisement chloroformique, séparer très exactement d'une part les chlorhydrates d'ammoniaque et de l'amine primaire et, d'autre part, les chlorhydrates de diméthylamine et de triméthylamine, mais ce n'est là que la première partie de l'opération, si l'on tient compte de la présence possible de la base secondaire. Il est vrai que lorsqu'on a tenté de l'isoler et de la caractériser, on n'a obtenu aucun résultat certain, ce qui laisse à penser qu'elle est absente ou présente en proportion très faible. Dans ces conditions, le chloroforme permet d'isoler dans un état de pureté convenable (*voir* au Chapitre suivant) la triméthylamine sous forme de chlorhydrate. L'emploi du chloroforme ne va malheureusement pas sans quelques inconvénients; d'une part, ce solvant est coûteux; d'autre part, l'épuisement à chaud d'une quantité assez grande de substance est une opération malaisée. Nous avons donc cherché dans une autre direction et les essais effectués en premier lieu, dans le simple but de purifier la triméthylamine de la base secondaire qu'elle pouvait éventuellement contenir, nous ont conduit à une méthode qui permet d'extraire

L'iodhydrate de diméthylamine est décrit par L. Wagner (*loc. cit.*) comme monoclinique.

Nous l'avons préparé comme celui de la base primaire et purifié par cristallisation dans l'eau, puis dans un mélange d'alcool et d'éther.

La solubilité dans l'eau a été déterminée aux températures de 0°, 10°, 18°.

A 0°, 0g,6172 de solution saturée exigent 24^{cm³},35 de NO³ Ag $\frac{N}{10}$ correspondant à 0g,4212 d'iodhydrate; 1g d'eau dissout donc 1g,68 d'iodhydrate à 0°.

A 10°, 1g,1322 de solution saturée exigent 43^{cm³},70 de NO³ Ag $\frac{N}{10}$ correspondant à 0g,7560 d'iodhydrate; 1g d'eau dissout donc 2g de sel à 10°.

A 18°, 0g,7335 de solution saturée exigent 30^{cm³},1 de NO³ Ag $\frac{N}{10}$ correspondant à 0g,5207 d'iodhydrate; 1g d'eau dissout donc 2g,45 de sel à 18°.

L'iodhydrate de triméthylamine a été obtenu d'abord par M. Delépine ⁽¹⁾ qui le décrit comme un sel sublimable à partir de 200° et fusible à 263°; il affecte d'après Wagner (*loc. cit.*) une forme cristalline se rattachant au système monoclinique.

Nous l'avons préparé à la façon déjà indiquée et purifié par cristallisation dans l'eau; il a donné à l'analyse les résultats suivants :

	I pour 100.
0g,5038 de substance, desséchée à poids constant, exigent 26 ^{cm³} ,9	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, d'où	67,86
Calculé pour (CH ³) ³ N, HI.....	67,87

Sa solubilité dans l'eau a été mesurée aux températures de 0°, 10° et 18°.

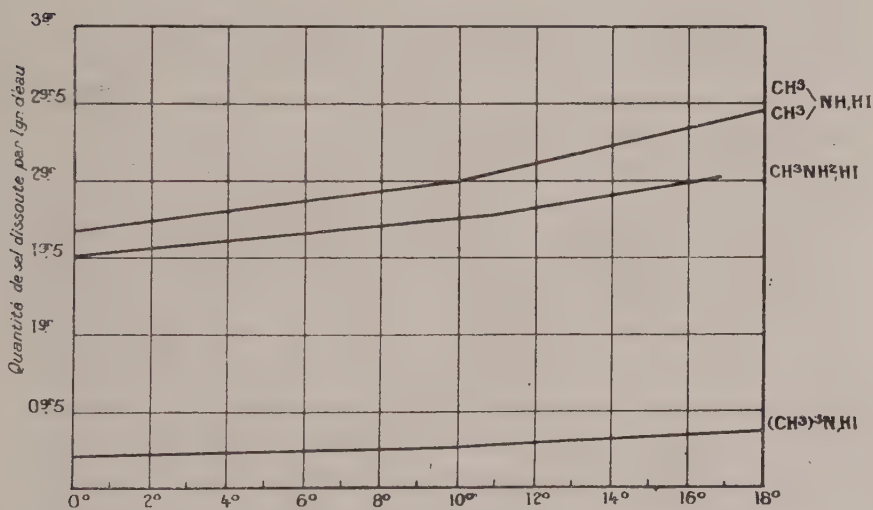
A 0°, 0g,9828 de solution saturée exigent 9^{cm³},1 de NO³ Ag $\frac{N}{10}$ correspondant à 0g,1697 d'iodhydrate; 1g d'eau dissout donc 0g,21 d'iodhydrate à 0°.

(1) M. DELÉPINE, *Ann. Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. VIII, p. 453.

A 10° , $1^{\text{g}},0855$ de solution saturée exigent $12^{\text{cm}^3},2$ de $\text{NO}^3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ correspondant à $0^{\text{g}},2281$ d'iodhydrate; 1^{g} d'eau dissout donc $0^{\text{g}},26$ d'iodhydrate à 10° .

A 18° , $1^{\text{g}},0593$ de solution saturée exigent $15^{\text{cm}^3},1$ de $\text{NO}^3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ correspondant à $0^{\text{g}},2823$ d'iodhydrate; 1^{g} d'eau dissout donc $0^{\text{g}},36$ d'iodhydrate à 18° .

Les résultats sont consignés, pour les trois sels, dans le graphique suivant : on a choisi comme valeur de la solubilité la quantité de sel soluble dans 1^{g} d'eau à cause de l'utilisation plus facile de cette donnée dans la pratique.



Il résulte du Tableau ci-dessus que la solubilité de l'iodhydrate de triméthylamine dans l'eau, à une température voisine de l'ordinaire, est suffisamment différente des solubilités des deux autres iodhydrates pour permettre d'isoler sous cette forme la triméthylamine d'un mélange qui en est particulièrement riche. En outre, elle diffère suffisamment aussi de celle de l'iodure d'ammonium (1^{g} d'eau dissout environ $1^{\text{g}},65$ de NH_4I) pour que l'on ait pu envisager l'extraction directe de la triméthylamine du produit brut de la réaction de l'acide formique sur l'hexaméthylène-tétramine.

Deux séries d'expériences ont été faites, les premières compor-

tant un isolement préalable du chlorhydrate de triméthylamine, éventuellement mélangé de sel de diméthylamine, par le chloroforme, les secondes consistant à transformer directement en iodhydrates le mélange brut des bases obtenues, puis à soumettre le mélange de sels à la cristallisation fractionnée.

1° *Isolement de la triméthylamine sous forme d'iodhydrate après traitement chloroformique.* — On fait bouillir à reflux pendant 6 heures une dissolution de 10^g d'hexaméthylène-tétramine dans 50^g d'acide formique concentré; puis, le produit obtenu, en vue de la destruction des bases méthyléniques qu'il peut contenir, est chauffé pendant quelques heures avec une solution de 40^g d'acide chlorhydrique concentré dans 160^g d'alcool à 95°. On évapore ensuite à sec; le résidu obtenu est difficile à dessécher complètement même à 110°; on le dissout dans une petite quantité d'eau, on triture la solution avec du sable, puis, après avoir desséché à l'étuve la masse obtenue, on l'épuise au chloroforme. La solution chloroformique, évaporée à sec, laisse un résidu pesant 11^g et contenant 4^g,17 de chlore (dosage par la méthode de Mohr). Après l'avoir dissous, on en extrait les bases par alcalinisation et distillation en les recueillant dans 60^{cm³} de solution iodhydrique à 0^g,30 de HI par centimètre cube (soit 18^g de HI, la théorie demandant 15^g,01).

On évapore à sec dans le vide, on dissout le résidu d'iodhydrate obtenu au bain-marie bouillant dans une quantité suffisante d'eau, soit environ 15^{cm³}, on décolore au besoin par addition de quelques gouttes de sulfite neutre de sodium à 10 pour 100 et on laisse cristalliser. On obtient un premier dépôt du poids de 11^g qui donne à l'analyse les résultats suivants :

I pour 100.

1° 0 ^g ,5161 de substance desséchée à poids constant exigent 27 ^{cm³} ,6	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	67,91
Calculé pour (CH ³) ³ N. HI.....	67,87
2° 0 ^g ,4963 de substance desséchée à poids constant exigent 26 ^{cm³} ,5	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	67,80

Les eaux mères de ce premier dépôt concentrées jusqu'à pellicule

donnent de nouveaux cristaux pesant 3^g,30. Leur analyse a donné :

1 pour 100.

0^g,5032 de substance exigent 26^{cm}³,8 de NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit... 67,62

Les nouvelles eaux mères obtenues n'ont plus donné que des produits fortement colorés en brun.

Le rendement total en iodhydrate de triméthylamine relativement pur s'élève donc à 14^g,30 qui représentent 54 pour 100 environ du rendement théorique.

Un autre essai a été entrepris sur une quantité plus forte d'hexaméthylène-tétramine, en profitant de ce que les poids obtenus des bases autres que la triméthylamine étaient assez considérables pour permettre au besoin leur isolement et leur caractérisation.

On chauffe pendant 6 heures à une douce ébullition 50^g d'hexaméthylène-tétramine dissoute dans 250^{cm}³ d'acide formique. Après réaction, dans le but de récupérer la plus grande partie possible de l'acide formique resté libre, on a essayé de l'extraire par distillation dans le vide, mais on a constaté immédiatement que l'acide formique ainsi distillé contenait une certaine quantité de base. Il est possible que cette dernière passe à la distillation sous la forme de la combinaison $5 \text{H.CO}^2 \text{H} + 2 (\text{CH}^3)^3 \text{N}$ isolée par M. G. André ⁽¹⁾ et distillable dans le vide à 95^o,5 sous 16^{mm}. On a alors continué comme précédemment en maintenant pendant 4 heures à l'ébullition la solution formique additionnée de 800^g d'alcool à 95^o et de 200^g d'acide chlorhydrique concentré; on évaporait ensuite à sec dans le vide, puis dans l'étuve à 110^o. Le produit encore huileux à la sortie de l'étuve est laissé quelque temps dans le vide sec et on l'épuise comme plus haut au moyen du chloroforme.

Une première extraction donne 52^g de chlorhydrates de triméthylamine et de diméthylamine; une seconde en donne 0^g,27.

On procède d'abord à l'étude des produits insolubles dans le chloroforme. Ceux-ci, chlorhydrates d'ammonium et de monométhylamine, sont retenus par la masse de sable qu'on épuise à l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide obtenu ne donne plus de réaction positive au réactif de Nessler. La solution obtenue est con-

(1) G. ANDRÉ, *C. R. Ac. Sc.*, 1898, p. 1106.

tant un isolement préalable du chlorhydrate de triméthylamine, éventuellement mélangé de sel de diméthylamine, par le chloroforme, les secondes consistant à transformer directement en iodhydrates le mélange brut des bases obtenues, puis à soumettre le mélange de sels à la cristallisation fractionnée.

1° *Isolement de la triméthylamine sous forme d'iodhydrate après traitement chloroformique.* — On fait bouillir à reflux pendant 6 heures une dissolution de 10^g d'hexaméthylène-tétramine dans 50^g d'acide formique concentré; puis, le produit obtenu, en vue de la destruction des bases méthyléniques qu'il peut contenir, est chauffé pendant quelques heures avec une solution de 40^g d'acide chlorhydrique concentré dans 160^g d'alcool à 95°. On évapore ensuite à sec; le résidu obtenu est difficile à dessécher complètement même à 110°; on le dissout dans une petite quantité d'eau, on triture la solution avec du sable, puis, après avoir desséché à l'étuve la masse obtenue, on l'épuise au chloroforme. La solution chloroformique, évaporée à sec, laisse un résidu pesant 11^g et contenant 4^g,17 de chlore (dosage par la méthode de Mohr). Après l'avoir dissous, on en extrait les bases par alcalinisation et distillation en les recueillant dans 60^{cm}³ de solution iodhydrique à 0^g,30 de HI par centimètre cube (soit 18^g de HI, la théorie demandant 15^g,01).

On évapore à sec dans le vide, on dissout le résidu d'iodhydrate obtenu au bain-marie bouillant dans une quantité suffisante d'eau, soit environ 15^{cm}³, on décolore au besoin par addition de quelques gouttes de sulfite neutre de sodium à 10 pour 100 et on laisse cristalliser. On obtient un premier dépôt du poids de 11^g qui donne à l'analyse les résultats suivants :

I pour 100.

1° 0^g,5161 de substance desséchée à poids constant exigent 27^{cm}³,6

de NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit..... 67,91

Calculé pour (CH³)³N. HI... 67,87

2° 0^g,4963 de substance desséchée à poids constant exigent 26^{cm}³,5

de NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit..... 67,80

Les eaux mères de ce premier dépôt concentrées jusqu'à pellicule

donnent de nouveaux cristaux pesant 3g,30. Leur analyse a donné :

1 pour 100.

0g,5032 de substance exigent 26cm³,8 de NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit... 67,62

Les nouvelles eaux mères obtenues n'ont plus donné que des produits fortement colorés en brun.

Le rendement total en iodhydrate de triméthylamine relativement pur s'élève donc à 14g,30 qui représentent 54 pour 100 environ du rendement théorique.

Un autre essai a été entrepris sur une quantité plus forte d'hexaméthylène-tétramine, en profitant de ce que les poids obtenus des bases autres que la triméthylamine étaient assez considérables pour permettre au besoin leur isolement et leur caractérisation.

On chauffe pendant 6 heures à une douce ébullition 50g d'hexaméthylène-tétramine dissoute dans 250cm³ d'acide formique. Après réaction, dans le but de récupérer la plus grande partie possible de l'acide formique resté libre, on a essayé de l'extraire par distillation dans le vide, mais on a constaté immédiatement que l'acide formique ainsi distillé contenait une certaine quantité de base. Il est possible que cette dernière passe à la distillation sous la forme de la combinaison $5 \text{H.CO}^2\text{H} + 2 (\text{CH}^3)^3\text{N}$ isolée par M. G. André ⁽¹⁾ et distillable dans le vide à 95°,5 sous 16mm. On a alors continué comme précédemment en maintenant pendant 4 heures à l'ébullition la solution formique additionnée de 800g d'alcool à 95° et de 200g d'acide chlorhydrique concentré; on évaporait ensuite à sec dans le vide, puis dans l'étuve à 110°. Le produit encore huileux à la sortie de l'étuve est laissé quelque temps dans le vide sec et on l'épuise comme plus haut au moyen du chloroforme.

Une première extraction donne 52g de chlorhydrates de triméthylamine et de diméthylamine; une seconde en donne 0g,27.

On procède d'abord à l'étude des produits insolubles dans le chloroforme. Ceux-ci, chlorhydrates d'ammonium et de monométhylamine, sont retenus par la masse de sable qu'on épuise à l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide obtenu ne donne plus de réaction positive au réactif de Nessler. La solution obtenue est con-

⁽¹⁾ G. ANDRÉ, *C. R. Ac. Sc.*, 1898, p. 1106.

centrée au bain-marie à pellicule; par refroidissement, on obtient des cristaux qui, après dessiccation, pèsent 17^g.

Ceux-ci sont essentiellement formés de chlorhydrate d'ammoniaque, comme l'indique l'analyse :

Cl pour 100.

0 ^g ,5155 de substance desséchée à poids constant exigent 96 ^{cm³} ,3	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	66,31
Calculé pour NH ⁺ Cl.....	66,35

Les eaux mères de cette première cristallisation donnent après une nouvelle concentration un deuxième dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque moins pur (Cl pour 100 : 65,15) dont les eaux mères sont évaporées à sec. Le résidu obtenu pesant 20^g est un mélange du restant de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate de monométhylamine. On le purifie de l'ammoniaque qu'il contient par la méthode de François : Le produit est dissous dans 500^{cm³} d'eau à laquelle on ajoute 200^{cm³} de lessive de soude et 200^{cm³} de solution de carbonate de soude cristallisé à 20 pour 100; après addition de 200^g d'oxyde jaune de mercure, on agite jusqu'à disparition de toute réaction positive au réactif de Nessler; à ce moment, on filtre et on lave le précipité. Le filtrat ainsi débarrassé d'ammoniaque est privé par distillation de la méthylamine qu'il contient et qu'on recueille dans un excès d'acide chlorhydrique à 10 pour 100.

La liqueur chlorhydrique évaporée à sec laisse un résidu pesant 4^g,75, correspondant par conséquent à 2^g,18 de monométhylamine libre, soit 4^g,36 de base pour 100 d'hexaméthylène-tétramine mise en œuvre. Ce rendement confirme le résultat mentionné, page 20.

Ce chlorhydrate est purifié par cristallisation dans l'alcool absolu bouillant. Le produit obtenu donne à l'analyse :

Cl pour 100.

0 ^g ,5090 de substance desséchée à poids constant à 100°	
exigent 75 ^{cm³} ,4 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	52,60
Calculé pour CH ³ .NH ² , H Cl.....	52,59

Pour caractériser plus complètement ce produit, on le transforme en chloraurate qui, après cristallisation dans l'eau chlorhydrique,

est analysé :

	Au pour 100
0 ^g ,1518 de substance desséchée à poids constant à 100°-105°	
donnent 0 ^g ,0809 d'or, soit.....	53,29
Calculé pour CH ³ .NH ² , HCl. AuCl ³	53,13

On procède ensuite à l'examen des chlorhydrates solubles dans le chloroforme. Leur poids est de 52^g,27. On distille les bases, après alcalinisation, en les recueillant dans 155^{cm³} d'acide iodhydrique à 0^g,30 par centimètre cube. La solution iodhydrique évaporée à sec laisse un résidu du poids de 102^g.

Ce produit est redissous à l'ébullition dans 70^{cm³} d'eau; par cristallisation troublée, on obtient un premier dépôt (dépôt A) pesant sec 52^g. On soumet les eaux mères qui en proviennent à plusieurs concentrations successives en recueillant chaque fois le dépôt formé; on peut ainsi isoler un dépôt B pesant 14^g,50, un dépôt C pesant 5^g,70 et un dépôt D pesant 5^g,15.

Ces divers produits sont soumis à l'analyse :

	I pour 100.
Dépôt A : 0 ^g ,5206 exigent 27 ^{cm³} ,8 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$ soit	67,82
Dépôt B : 0 ^g ,5048 exigent 27 ^{cm³} de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$ soit	67,92
Dépôt C : 0 ^g ,5312 exigent 28 ^{cm³} ,5 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit	68,13
Dépôt D : 0 ^g ,5079 exigent 27 ^{cm³} ,3 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit	68,26

Si l'on compare les teneurs en iode ainsi évaluées au nombre 67,87 pour 100 exigé pour l'iodhydrate de triméthylamine, on peut conclure que l'ensemble des dépôts A, B, C, D est formé d'iodhydrate de triméthylamine sensiblement pur; cet ensemble pesant 80^g,70 représente un rendement de 60 pour 100 environ par rapport au rendement théorique.

Ces divers iodhydrates réunis et remis à cristalliser dans 60^{cm³} d'eau bouillante donnent des cristaux parfaitement nets :

	I pour 100.
0 ^g ,4995 de substance desséchée à poids constant exigent 26 ^{cm³} ,7	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	67,88

Dans le but de rechercher la diméthylamine susceptible d'accompagner la triméthylamine, on s'est adressé aux eaux mères du dépôt D; étant donnée la différence constatée entre les solubilités des iodhydrates de diméthylamine et de triméthylamine, on devait, en effet, s'attendre à rencontrer dans ces eaux mères la plus grande partie de la diméthylamine.

Pour essayer d'isoler cette dernière, on prélève la moitié des eaux mères; celles-ci sont additionnées d'un excès (20^g) de chlorure de benzoyle, puis de solution aqueuse de soude, de façon à faire passer la diméthylamine à l'état de diméthylbenzamide. Le résultat fut négatif.

Les eaux alcalines provenant de cet essai infructueux sont alors réunies à la moitié restante des eaux mères primitives et l'on en extrait par distillation les amines en les recueillant dans de l'acide chlorhydrique dilué. La solution chlorhydrique est ensuite évaporée à sec. Sur ce produit, on essaie d'isoler la diméthylamine par le procédé Duvillier et Buisine (1). Dans ce but, on dissout le chlorhydrate obtenu dans une petite quantité d'eau et l'on déplace les bases en faisant tomber la solution obtenue sur la chaux vive; les bases libérées sont desséchées par passage sur la chaux vive, puis recueillies dans l'alcool absolu. La solution alcoolique obtenue contient (évaluée par titrage) 1^g,16 de diméthylamine supposée; on y ajoute 3^g,80 d'éther oxalique et l'on observe un léger échauffement de 15° à 25°. Après 24 heures de contact à froid, la solution présente encore une forte odeur d'amine. On évapore l'alcool, dissout le résidu dans 45^{cm³} d'eau portée à 50°, puis on additionne cette solution d'un lait formé de 2^g de chaux vive dans 40^{cm³} d'eau. Après une demi-heure de chauffe au bain-marie, on filtre à la trompe, évapore à sec et fait recristalliser dans l'alcool aqueux. On isole ainsi 0^g,33 environ d'un sel dont un accident a empêché la caractérisation (diméthylloxamate de calcium?).

2° *Isolement de la triméthylamine sous forme d'iodhydrate sans traitement chloroformique.* — Au cours de l'expérience décrite plus haut, on a pu constater la production de quantités d'ammoniaque

(1) DUVILLIER et BUISINE, *Ann. Chim. et Phys.*, 5^e série, t. XXIII, 1881, p. 327.

et de monométhylamine suffisamment faibles pour permettre d'envisager une extraction plus rapide de la triméthylamine.

Après la réaction de l'acide formique sur l'hexaméthylène-tétramine, le produit brut obtenu est additionné d'un léger excès de solution d'acide iodhydrique; l'acide formique est éliminé par distillations dans le vide et le fractionnement est entrepris sur le mélange d'iodhydrates formant le résidu de la distillation.

Le procédé a fait l'objet de plusieurs applications, voici l'une d'entre elles :

On traite à la manière ordinaire 10^g d'hexaméthylène-tétramine par 50^{cm³} d'acide formique; la réaction terminée, on ajoute 130^{cm³} d'acide iodhydrique à 0^g,30 par centimètre cube. On fait bouillir 1 heure, on évapore à sec dans le vide.

Le résidu est dissous dans 22^{cm³} d'eau bouillante et, par cristallisation troublée, on obtient un dépôt (dépôt A) pesant 24^g,40. Les eaux mères par évaporations successives donneront de nouveaux dépôts : un dépôt B pesant 17^g,20; un dépôt C pesant 6^g,70.

L'analyse de ces trois fractions donne les résultats suivants :

Dépôt A.

1 pour 100.

0^g,5085 de substance desséchée à poids constant exigent 27^{cm³},3

de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit..... 68,18

Calculé pour $(\text{CH}^3)^3\text{N}$, III..... 67,87

Dépôt B.

0^g,4679 exigent 30^{cm³},6 de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit..... 83,05

Dépôt C.

En dissolvant la totalité de ce dépôt dans 1000^{cm³} d'eau, on obtient

une solution dont 10^{cm³} exigent 4^{cm³},63 de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit... 87,76

Calculé pour NH^4I 87,58

Il suit de là que le dépôt A est essentiellement formé d'iodhydrate de triméthylamine, tandis que l'ammoniaque semble être concentrée dans le dépôt C.

Le dépôt A mis à recristalliser dans 15^{cm³} d'eau bouillante fournit trois fractions successives : a, b, c.

La fraction *a* pèse 19^g,30 :

	1 pour 100.
0 ^g ,5058 de substance desséchée à poids constant exigent 27 ^{cm} ³ , 3	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	68,04
Calculé pour (CH ³) ³ N, HI.....	67,87

La fraction *b* pèse 3^g,50 :

	1 pour 100
0 ^g ,5032 de substance desséchée à poids constant exigent 27 ^{cm} ³ , 3	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	68,14

Quant à la fraction *c*, formée par le résidu sec de l'évaporation des dernières eaux mères, elle pèse 1^g,80 et contient :

1 pour 100.....	79,75
-----------------	-------

On peut donc considérer que l'ensemble des fractions *a* et *b* est formé d'iodhydrate de triméthylamine sensiblement pur et son poids de 22^g,80 correspond à un rendement en iodhydrate de triméthylamine de 85 pour 100 du rendement théorique.

Par une nouvelle recristallisation dans l'eau bouillante, on obtient un iodhydrate de triméthylamine encore plus pur :

	1 pour 100.
1 ^o 0 ^g ,4903 de substance desséchée à poids constant exigent 26 ^{cm} ³ , 10	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	67,60
2 ^o 0 ^g ,4913 de substance desséchée à poids constant exigent 26 ^{cm} ³ , 20	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	67,92
Calculé pour (CH ³) ³ N, HI.....	67,87

Quant au dépôt B, qui contient 83,05 pour 100 d'iode, il n'a pas été possible d'en retirer facilement un produit défini; par recristallisation dans l'eau, on en a extrait deux fractions successives, la première du poids de 6^g,66 contenant 80 pour 100 d'iode, la deuxième du poids de 9^g contenant 85,43 pour 100 d'iode (NH³I demande 87,58 pour 100).

Il résulte de ce qui précède que l'on peut facilement purifier la triméthylamine par transformation en iodhydrate et cristallisation et qu'en recourant à ce procédé on peut l'extraire de mélanges où elle se trouve accompagnée de quantités notables d'ammoniaque et de monométhylamine.



CHAPITRE IV.

RECHERCHES EN VUE D'UN PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE LA TRIMÉTHYLAMINE.

Nous avons montré, au cours du précédent Chapitre, qu'en faisant réagir l'acide formique à chaud sur l'hexaméthylène-tétramine, on pouvait obtenir la triméthylamine avec un rendement assez satisfaisant et que, d'autre part, on pouvait facilement isoler cette base de ses congénères en passant par les iodhydrates.

Il y avait lieu de penser qu'en partant de ces deux faits et en modifiant dans le sens convenable les proportions des réagissants, ou les conditions extérieures de la transformation, on arriverait à un procédé vraiment pratique de préparation de la triméthylamine.

Dans les diverses expériences jusqu'ici décrites on s'est toujours adressé au même acide formique à 98,41 pour 100 d'acide formique réel employé dans la proportion de 5^g environ pour 1^g d'hexaméthylène-tétramine et l'on a uniformément prolongé le contact pendant 6 heures. Dans une première série d'essais, qui seront décrits plus bas, on a d'abord fait varier la concentration de l'acide formique qui a été utilisé aux teneurs de 100, 98,41 et 50 pour 100; les rendements obtenus étaient sensiblement les mêmes. Cette constatation vient d'ailleurs à l'appui de l'hypothèse émise que la réaction étudiée ne consiste pas en une hydrogénation de l'hexaméthylène-tétramine elle-même, mais bien plutôt dans la réduction de certains produits résultant de son hydrolyse. On a, par là, été conduit à rejeter l'emploi de l'hexaméthylène-tétramine en nature et à la remplacer par un mélange, en proportions convenables, de ses générateurs : aldéhyde formique et ammoniacque, qu'on a soumis à l'action de l'acide formique à la concentration de 50 pour 100. Le rendement obtenu en triméthylamine était de l'ordre de grandeur de celui qu'on obtenait en partant de l'hexaméthylène-tétramine.

Mais l'emploi de cette base en vue de la préparation de la triméthylamine présente un inconvénient : sa composition $(\text{CH}_2)^6\text{N}^1$ est telle, en effet, qu'à son aide on ne peut pas, en partant de 1^{mol} obtenir plus de 2^{mol} de triméthylamine et, par conséquent, les 2^{at} d'azote restants passent finalement à l'état d'ammoniaque dont 2^{mol} non seulement sont perdues pour la réaction, mais viennent de plus souiller la triméthylamine formée et augmenter la difficulté de son isolement. Il y avait donc lieu de rejeter l'emploi de l'hexaméthylène-tétramine ou de ses deux remplaçants et d'employer simplement l'ammoniaque et l'aldéhyde formique dans les proportions nécessaires à une méthylation complète, c'est-à-dire, dans le rapport de 1^{mol} de la première pour 3^{mol} de la seconde. La proportion d'acide formique réel, calculée par atome d'azote, restait, à peu de chose près, la même qu'auparavant. Les essais ainsi entrepris ont donné des résultats excellents : la diminution de la proportion d'ammoniaque est devenue telle qu'on a pu extraire sans difficulté la triméthylamine formée par simple cristallisation dans l'eau du mélange des chlorhydrates résultant du traitement du produit brut de la réaction par l'acide chlorhydrique.

Au cours des premières expériences on a évalué de façon simple les rendements en triméthylamine ; après réaction, on traitait par l'acide chlorhydrique et l'on évaporait à sec ; le résidu était épuisé au chloroforme, et comme la quantité de diméthylamine présente devrait être extrêmement faible, on la négligeait en considérant la totalité du produit soluble dans le chloroforme comme étant du chlorhydrate de triméthylamine dont le poids indiquait le rendement obtenu. Les résultats des dosages indiquent d'ailleurs que l'erreur commise de ce chef était inappréciable.

*1° Action de l'acide formique à diverses concentrations
sur l'hexaméthylène-tétramine.*

On a employé l'acide formique aux concentrations de 100, 98,41 et 50 pour 100. On chauffait 5g d'hexaméthylène-tétramine pendant 6 heures avec 25^{cm^3} d'acide formique absolu ou la quantité équivalente d'acide dilué, puis on faisait bouillir pendant 4 heures avec un mélange de 80g d'alcool à 95° et de 20g d'acide chlorhydrique

concentré. Après évaporation à sec, on soumettait le résidu à l'épuisement chloroformique.

Le rendement théorique en chlorhydrate de triméthylamine est de 2^{mol} par molécule d'hexaméthylène-tétramine, c'est-à-dire de 1^g,364 par gramme d'hexaméthylène-tétramine. Les résultats obtenus sont les suivants :

a. Acide formique réel. — Le produit soluble dans le chloroforme pèse 5^g,52, correspondant à 81 pour 100 du rendement théorique.

	Cl pour 100.
0 ^g , 4885 de substance desséchée à poids constant exigent 52 ^{cm} ³	
de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit.	37,79
Calculé pour $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$	37,13

b. Acide formique à 98,41 pour 100. — 1^o On a obtenu 5^g,75 de produit soluble dans le chloroforme, soit un rendement de 84 pour 100 du rendement théorique.

	Cl pour 100.
0 ^g , 4904 de substance desséchée à poids constant exigent 51 ^{cm} ³ , 2	
de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit.	37,05

2^o Une autre opération a donné 5^g,71 de sel soluble dans le chloroforme, soit un rendement de 83 pour 100 du rendement théorique.

	Cl pour 100.
0 ^g , 4950 de substance desséchée à poids constant exigent 51 ^{cm} ³ , 5	
de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit.	37,95

c. Acide formique à 50 pour 100. — On isole 5^g,42 de chlorhydrate soluble dans le chloroforme indiquant un rendement de 80 pour 100 du rendement théorique.

	Cl pour 100.
0 ^g , 4996 de substance desséchée à poids constant exigent 52 ^{cm} ³ , 50	
de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit.	37,28

2^o *Action de l'acide formique à 50 pour 100 sur un mélange des générateurs de l'hexaméthylène-tétramine.*

L'opération revient dans ce cas à faire agir l'aldéhyde formique sur le formiate d'ammoniaque en solution dans l'acide formique.

On fait un mélange de 12^g de solution ammoniacale (2^g,42 de NH³), 6^g,43 de trioxyméthylène, de 14^{cm³} d'eau, proportions correspondant à $\frac{1 \text{ molécule}}{28} = 5^g$ d'hexaméthylène-tétramine, puis on ajoute 25^{cm³} d'acide formique absolu et termine comme plus haut.

On obtient 6^g,03 de sel soluble dans le chloroforme, soit un rendement de 87 pour 100 du rendement théorique.

3^o *Action de l'acide formique à 50 pour 100 sur le mélange d'aldéhyde formique et de formiate d'ammonium.*

Pour les réactions qui vont suivre, on a employé 3^{mol} d'aldéhyde formique par molécule d'ammoniaque.

a. On met à réagir 5^g d'hexaméthylène-tétramine, 6^g de trioxyméthylène avec 100^g d'acide formique à 50 pour 100; on termine comme plus haut; on isole 11^g,40 de chlorhydrate soluble dans le chloroforme, correspondant à 83,8 pour 100 du rendement théorique en chlorhydrate de triméthylamine.

b. 1^o Même réaction que ci-dessus où l'on remplace les 5^g d'hexaméthylène-tétramine par les quantités équivalentes de 2^g,42 de NH³ et 6^g,43 de H—CHO.

Le rendement en chlorhydrate est de 13^g,28 correspondant à 97 pour 100 du rendement théorique.

Cl pour 100.

0^g,5542 de substance desséchée à poids constant exigent 57^{cm³},5

de NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit..... 36,95

Calculé pour (CH³)³N, H Cl..... 37,13

2^o Une autre opération semblable a donné 11^g,75 de chlorhydrate soluble dans le chloroforme, soit un rendement de 86,4 pour 100 du rendement théorique.

Cl pour 100.

0^g,5445 de substance desséchée à poids constant exigent 57^{cm³}

NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit..... 37,16

Id pour (CH³)³N, H Cl..... 37,13

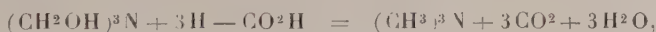
4^o Expérience définitive.

Cet essai, où il a été tenu compte des indications fournies par les expériences précédentes, a été effectué en vue de décider si, moyennant quelques simplifications, la réaction indiquée pouvait servir de point de départ à un procédé véritable de préparation de la triméthylamine. On utilise parallèlement pour l'isolement de la base la méthode déjà signalée de transformation en iodhydrate et de purification par cristallisation fractionnée et la simple transformation en chlorhydrate. Les résultats obtenus des deux côtés sont comparables; les rendements sont voisins de 90 pour 100 du rendement théorique, mais l'avantage semble devoir rester à la méthode d'isolement par le chlorhydrate, plus économique et presque aussi facile à mettre en œuvre que la méthode à l'iodhydrate. Voici comment l'expérience a été conduite.

On mélange :

Solution ammoniacale à 20,18 pour 100.....	252 ^g
Aldéhyde formique à 36 pour 100.....	750
Acide formique à 79 pour 100.....	1330
Eau.....	104

Les quantités indiquées correspondent pour l'ammoniaque à 3^{mol}, soit 51^g; pour l'aldéhyde formique à 9^{mol}, soit 270^g; quant à l'acide formique, la quantité réellement présente est de 1050^g, alors que la théorie calculée d'après l'équation de réduction :



demande 414^g. Les quantités d'eau contenues dans la solution amènent le titre de l'acide formique à 50 pour 100.

Le mélange est placé dans un ballon disposé à reflux. On chauffe doucement, de façon à ne pas provoquer, dès le début, un dégagement trop tumultueux d'anhydride carbonique. Quand l'ébullition s'est déclarée, on continue de chauffer pour la maintenir pendant 10 heures, c'est-à-dire jusqu'au moment où le dégagement d'anhydride carbonique s'est considérablement ralenti.

Le produit finalement obtenu est divisé en deux parts égales, l'une destinée à l'extraction de la triméthylamine sous forme de chlorhydrate, l'autre sous forme d'iodhydrate.

a. *Extraction de la triméthylamine sous forme de chlorhydrate.* — La première moitié du produit brut de réaction est additionnée de 210^g d'acide chlorhydrique concentré correspondant à 74^g,34 de HCl, la théorie demandant 64^g,75; on chauffe à reflux pendant 2 heures, puis on évapore dans le vide jusqu'à ce qu'on obtienne comme résidu un produit pâteux; on essore et isole un premier dépôt (dépôt A), qui desséché pèse 26^g. Les eaux mères par concentrations successives dans le vide à 100° permettent d'obtenir successivement cinq nouveaux dépôts (B, C, D, E, F) et une eau mère.

Dépôt A (il pèse 26^g).

	Cl pour 100.
0 ^g ,4504 de substance desséchée à poids constant exigent 47 ^{cm} ³ , 2	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit	37,20
Calculé pour (CH ³) ³ N, HCl.....	37,13

Dépôt B (il pèse 18^g).

0 ^g ,4958 exigent 52 ^{cm} ³ de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	37,23
---	-------

Dépôt C (il pèse 11^g).

0 ^g ,4747 exigent 48 ^{cm} ³ , 50 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	37,29
--	-------

Dépôt D (il pèse 26^g).

0 ^g ,4828 exigent 49 ^{cm} ³ , 5 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	36,4
---	------

Dépôt E (il pèse 11^g).

0 ^g ,4709 exigent 49 ^{cm} ³ , 5 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	37,31
---	-------

Dépôt F (il pèse 19^g).

0 ^g ,5231 exigent 54 ^{cm} ³ , 5 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	36,99
---	-------

Les eaux mères sont évaporées à sec et le résidu épuisé au chloroforme qui dissout 19^g de chlorhydrate de triméthylamine.

	Cl pour 100.
0 ^g ,5262 de substance desséchée à poids constant exigent 55 ^{cm} ³ , 3	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit	37,30

Le poids total des divers produits recueillis atteint 130^g; il est formé, comme l'indiquent les dosages, de chlorhydrate de triméthylamine relativement pur dont le rendement atteint ainsi 91 pour 100 du rendement théorique.

L'ensemble des chlorhydrates obtenus soumis à la recristallisation dans l'eau fournit du chlorhydrate de triméthylamine très pur.

	Cl pour 100.
0 ^g ,4619 exigent 48 ^{cm} ³ , 3 de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit	37,12
Calculé pour $(\text{CH}^3)^3\text{N}$, HCl	37,13

Le produit resté insoluble lors de l'épuisement chloroformique ci-dessus pèse 4^g,45 et contient de l'ammoniaque.

b. Extraction de la triméthylamine sous forme d'iodhydrate. — La seconde moitié du produit brut de la réaction indiquée est additionnée de 350^{cm}³ d'une solution iodhydrique contenant 215^g d'hydracide réel, la théorie demandant 192^g. On fait bouillir pendant 2 heures à reflux, puis on évapore à sec dans le vide. Le produit obtenu, de couleur jaunâtre, est redissous dans une quantité suffisante d'eau bouillante et l'on soumet à une cristallisation rapide; on obtient ainsi un premier dépôt (A) pesant 190^g.

Les eaux mères sont soumises à plusieurs concentrations successives jusqu'à pellicule, dans le vide, en recueillant chaque fois le dépôt formé; on obtient ainsi deux nouveaux dépôts (B et C); le dépôt B pèse 42^g, le dépôt C pèse 17^g.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dépôt A.

	I pour 100.
0 ^g ,5075 de substance desséchée à poids constant exigent 27 ^{cm} ³ , 2	
de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit	68,06
Calculé pour $(\text{CH}^3)^3\text{N}$, HI	67,87

Dépôt B.

0 ^g ,5168 de substance exigent 27 ^{cm} ³ , 8 de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit	68,30
--	-------

Dépôt C.

0 ^g ,4886 exigent 26 ^{cm} ³ , 3 de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit	68,36
---	-------

Les produits des nouvelles cristallisations des eaux mères ont des teneurs en iode qui s'écartent assez notablement du chiffre théorique. On doit donc pour évaluer le rendement s'en tenir aux trois dépôts mentionnés dont le poids total est de 249^g, correspondant à 89 pour 100 environ du rendement théorique.

L'ensemble des iodhydrates obtenus soumis à la recristallisation dans l'eau fournit de l'iodhydrate de triméthylamine très pur.

	I pour 100.
0 ^g ,4806 exigent 25 ^{cm} ³ ,7 de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit.....	67,91
Calculé pour $(\text{CH}^3)^3\text{N}$, HI.....	67,87

Il était intéressant au point de vue pratique de récupérer de cette réaction l'acide formique non utilisé. Celui-ci est contenu pour la presque totalité dans les distillats obtenus en évaporant dans le vide les produits du traitement initial par l'acide chlorhydrique ou par l'acide iodhydrique. Dans l'un comme dans l'autre cas, l'acide formique aqueux ainsi retrouvé contient une certaine quantité d'hydracide entraîné; pour l'en débarrasser, on dose par le NO^3Ag la quantité d'halogène présent, puis, celle-ci étant connue, on la fixe par addition, à la solution formique, de formiate de sodium; une simple distillation sous la pression ordinaire permet alors de récupérer un acide formique susceptible par une addition convenable d'acide formique fort d'être ramené à une concentration suffisante pour être remis en réaction.

1^o *Liqueur formique provenant du traitement chlorhydrique.* — Le distillat, du volume de 1050^{cm}³, contient 28^g,65 de HCl; on y ajoute 64^g (un excès) de formiate de sodium; on distille dans le vide au bain-marie. On retrouve ainsi 1000^{cm}³ d'une solution d'acide formique à 30 pour 100 environ qui ne contient plus de chlore.

2^o *Liqueur formique provenant du traitement iodhydrique.* — En opérant de même, on arrive à retrouver 1050^{cm}³ de solution d'acide formique à 24,85 pour 100.

Sels quaternaires dérivés de la triméthylamine.

Nous avons préparé un certain nombre de combinaisons de la triméthylamine avec les iodures alcooliques. Celles-ci ont été obtenues

en laissant en contact à froid une solution alcoolique de triméthylamine avec différents éthers halogénés. La plupart d'entre elles sont d'ailleurs déjà connues.

Iodure de tétraméthylammonium. — Ce sel est connu depuis les travaux d'Hofmann ⁽¹⁾; on le purifie par cristallisation dans l'eau. Il ne fond pas à 320°; il est assez soluble dans l'eau froide, faiblement soluble dans l'alcool et dans l'acétone froids; il donne à l'analyse les résultats suivants :

	I pour 100.
0 ^g . 9249 de substance desséchée à poids constant exigent 41 ^{cm} ³ . 15	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit	63,14
Calculé pour (CH ³) ₄ ≡ N — I.	63,18

Iodure d'éthyltriméthylammonium. — Ce sel a été obtenu en premier lieu par Müller ⁽²⁾; on le purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther; il fond au-dessus de 320°; il est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'acétone froids.

	I pour 100.
0 ^g . 9737 de substance desséchée à poids constant exigent 40 ^{cm} ³ . 5	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit	59,04
Calculé pour (CH ³) ₃ ≡ N — C ² H ⁵	59,07

I

Iodure de triméthylpropylammonium. — Ce sel est connu depuis les travaux de Langeli ⁽³⁾ et de Weiss ⁽⁴⁾. On le purifie par cristallisation dans l'acétone; il fond au bloc de Maquenne à 184°-185°; il est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acétone froids.

	I pour 100.
0 ^g . 4286 de substance desséchée à poids constant exigent 16 ^{cm} ³ . 75	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit	55,46
Calculé pour (CH ³) ₃ ≡ N — C ³ H ⁷	55,45

I

(1) HOFMANN, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 9, p. 16.

(2) MÜLLER, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 108, p. 1.

(3) LANGELI, *Gazz. chim. ital.*, t. XIV, p. 385.

(4) WEISS, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 268, p. 145.

Iodure de n-butyltriméthylammonium. — On le purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'une petite quantité d'acétone. Son point de fusion au bloc de Maquenne est de 224°-225°; il est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'acétone froids.

	I pour 100.
0 ^g , 4696 de substance desséchée à poids constant exigent 17 ^{cm} ³ , 30	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	52,29
Calculé pour (CH ³) ³ ≡ N — C ⁴ H ⁹	52,26
I	

Iodure d'isoamyltriméthylammonium (1). — On le purifie par cristallisation dans un mélange d'acétone et d'éther. Il fond, au bloc de Maquenne, à 195°-196°; il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone froids.

	I pour 100.
0 ^g , 5319 de substance desséchée à poids constant exigent 18 ^{cm} ³ , 5	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	49,38
Calculé pour (CH ³) ³ ≡ N — C ⁵ H ¹¹	49,41
I	

Iodure d'iodométhyltriméthylammonium. — Ce sel est connu depuis les travaux d'Hofmann (2), Litterscheid (3). On laisse en contact pendant quelques jours une solution alcoolique de triméthylamine additionnée d'iodure de méthylène, on le purifie par cristallisation dans l'eau. Il fond au bloc de Maquenne à 215°-216° (4); il est assez soluble dans l'eau, faiblement soluble dans l'alcool et l'acétone froids.

	I pour 100.
0 ^g , 7946 de substance desséchée à poids constant exigent 21 ^{cm} ³ , 75	
de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	38,85
Calculé pour (CH ³) ³ ≡ N — CH ² I.....	38,83
I	

(1) R. MÜLLER, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 108, p. 4.

(2) HOFMANN, *Jahresbericht*, t. XII, 1859, p. 371.

(3) LITTERSCHEID, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 337, 1904, p. 67.

(4) LUCE (*Thèse de doct. univ. Pharmacie*, Paris, 1917) indique le point de fusion de 228°-229°.

CONCLUSIONS.

De l'ensemble des faits exposés dans ce Mémoire, on peut tirer les conclusions suivantes :

1^o L'hexaméthylène-tétramine ne donne pas avec l'acide formique de combinaison stable.

2^o L'acide formique chauffé en présence d'hexaméthylène-tétramine se décompose en anhydride carbonique et en hydrogène qui se fixe immédiatement sur la base avec production de monométhylamine et de triméthylamine; cette dernière amine prédomine dans le mélange. Il ne semble pas qu'il puisse être ici question d'une hydrogénation régulière de la molécule de l'hexaméthylène-tétramine restée intacte, mais bien plutôt d'une réduction de produits de son hydrolyse.

3^o La triméthylamine peut être extraite à l'état de pureté de son mélange avec les autres méthylamines et l'ammoniaque, quand elle y prédomine, par cristallisation fractionnée des iodhydrates.

4^o En faisant réagir, dans des conditions convenables, l'acide formique sur un mélange de formiate d'ammoniaque et d'aldéhyde formique, on peut obtenir la triméthylamine avec un excellent rendement.

Vu, bon à imprimer :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,

A. BÉHAL.

Vu :

LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,

H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. POINCARÉ.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

61774-20 Quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^o,
61774-20 Quai des Grands-Augustins, 55.
